

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-102332

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 06-236262

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.09.1994

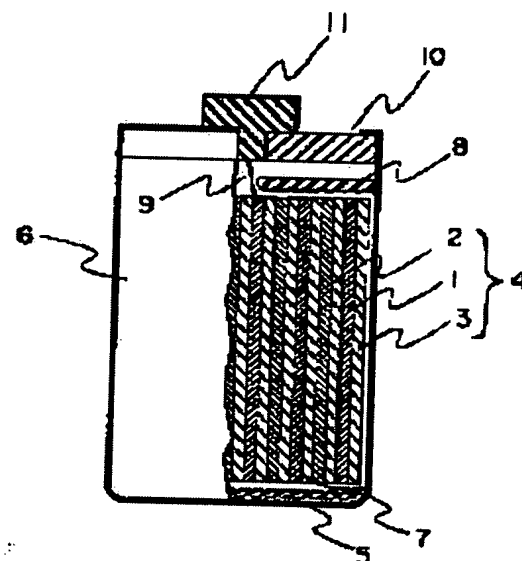
(72)Inventor : NISHIMURA KATSUNORI  
HONBOU HIDETOSHI  
GOTO AKIHIRO  
YOSHIKAWA MASANORI  
MIZUMOTO MAMORU  
HORIBA TATSUO

## (54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a lithium secondary battery with long life, in which oxidation decomposition of a nonaqueous electrolyte is retarded without decrease in capacity.

**CONSTITUTION:** A secondary battery comprises a nonaqueous electrolyte, a negative electrode 3 made of carbon serving as a negative active material, and a positive electrode 1 made of lithium oxide serving as a positive active material. Either one of an oxide of K, Ca, Sc, Ti, Cu, Zn, B, Al, or Si which is a low active material having a property difficult to electrochemically decompose the nonaqueous electrolyte than the positive active material, or Au is dispersed in part of the positive active material particle surface.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection  
or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2787153

[Date of registration]

05.06.1998

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

05.06.2006

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2787153号

(45) 発行日 平成10年(1998) 8月13日

(24) 登録日 平成10年(1998) 6月5日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

4/02

4/02

C

4/04

4/04

A

4/58

4/58

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-236262

(22) 出願日 平成6年(1994) 9月30日

(65) 公開番号 特開平8-102332

(43) 公開日 平成8年(1996) 4月16日

審査請求日 平成6年(1994) 9月30日

(73) 特許権者 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 西村 勝憲

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立研究所内

(72) 発明者 本棒 英利

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立研究所内

(72) 発明者 後藤 明弘

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 嶋沼 辰之

審査官 吉水 純子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解液と、リチウム金属またはリチウム金属を含む合金あるいはリチウム金属イオンのインターカレーション化合物を含有する負極と、リチウム金属イオンを電気化学的に吸蔵・放出させる正極活物質の粒子表面の一部にK、Caの酸化物のいずれかを分散保持させた正極と、からなることを特徴とする二次電池。

【請求項2】 前記K、Caの酸化物のいずれかは前記正極活物質の全表面積の0.1～30%を占めていることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 前記正極活物質がV、Mn、Co、Niのうち1種類以上の元素を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項4】 非水電解液と、リチウム金属またはリチウム金属を含む合金あるいはリチウム金属イオンのイン

2

ターカレーション化合物を含有する負極と、リチウム金属イオンを電気化学的に吸蔵・放出させる正極活物質を含有する正極とからなる二次電池の製造方法において、前記正極物質を硝酸カリウムの水溶液に接触させ、その後、熱処理することにより該正極活物質表面の一部にカリウム(K)の酸化物を分散保持させる工程、または前記正極物質を硝酸カルシウムの水溶液に接触させ、その後、熱処理することにより該正極活物質表面の一部にカルシウム(Ca)の酸化物を分散保持させる工程を含むことを特徴とする二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ金属を利用した二次電池に係わり、特に電池の長寿命化に関する。

【0002】

【従来の技術】高エネルギー型非水電解液電池を代表するリチウム二次電池は、負極にリチウム金属やリチウム合金、あるいはリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素を、正極に遷移金属酸化物を、電解液にリチウム塩を溶解させた非水電解液を使用する。負極がリチウム金属または合金の場合、電池の放電時に、リチウムが溶解する。炭素負極の場合は、炭素の層間にインターカレートされたリチウムイオンが、溶液相へ移動する。負極から放出されたリチウムイオンを正極が取り込む反応である。また、充電時には、電池に接続した外部電源から加えた電気エネルギーによって、上述の逆反応が進行する。二次電池は、3~4 Vの高い電圧で作動するため、正極上は強い酸化雰囲気、そして負極上は強い還元雰囲気になる。

【0003】そのため耐酸化性と耐還元性に優れた非水電解液が必須である。特に、電解液の主成分である溶媒の電気化学的安定性は重要であり、溶媒が正極で電解酸化されると、電極間の抵抗が増大するために電池容量が低下し、あるいは電池内部でのガス発生によって電池容器の破裂が起こる。

【0004】リチウム二次電池に使用される代表的な溶媒には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシカーボネートなどの炭酸エステル系溶媒や、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒がある。前者の炭酸エステル系溶媒は耐酸化性に優れ、それら溶媒の酸化電位は、リチウム金属基準で3.7~4 Vであり、後者のエーテル系溶媒は3.2~3.5 Vである(電池便覧編集委員会編：電池便覧、p. 324、1990、丸善)。一方、前者の還元電位は0.7~1 V、後者の還元電位は0.2~0.3 Vである。このように酸化されにくい溶媒ほど耐還元性に劣り、逆に還元されにくい溶媒ほど耐酸化性が低くなる傾向があり、耐酸化性と耐還元性の両方が優れた非水電解液用溶媒は極めて少ない。実際のリチウム電池の電解液には、電気化学的安定性に加えて、高い電気伝導率が要求されるので、高誘電率な液体と低粘性な液体の混合非水溶媒が用いられている。例えば、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒(特開昭58-214279号公報)またはエチレンカーボネートと2-メチルテトラヒドロフランの混合溶媒(特開平5-3115号公報)に、電解質を溶解させた非水電解液が用いられている。上述の溶媒以外の例では、4-メチルジオキソランとアセトニトリルの混合溶媒を用いることにより、耐酸化性と耐還元性に優れた非水電解液が得られている(特開平4-206476号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】非水電解液用溶媒は、化学的安定性に優れているだけでなく、当然のことながら高電気伝導度の電解液を得るために、高誘電率で低粘性であることが望ましい。しかしながら、これらの要求項目をすべて満たす溶媒を開発することは実際上容易で

ない。

【0006】本発明は、非水電解液用溶媒の電解酸化反応速度を低減する技術を提供し、電池の長寿命化と安全性を向上させた二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するために、本発明では、非水電解液用溶媒の電解酸化反応の速度が溶媒の酸化分解に対する正極活性物質の触媒活性に依存することに着目し、正極活性物質の触媒活性を低減することにより、非水電解液用溶媒の酸化分解を抑制できることを見出した。

【0008】本発明で対象とするリチウム二次電池の正極活性物質は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ などの金属酸化物である。これらの活性物質を含有する正極上で電解液が酸化される時、最初に溶媒分子が正極活性物質粒子上へ吸着する。その際、正極活性物質粒子の表面上に溶媒分子の吸着サイトが必要である。吸着した溶媒分子は、分子内の結合の開裂と組替え、さらに溶媒分子から正極活性物質への電子放出を伴って、生成物へ分解する。たとえば、リチウム二次電池に使用される溶媒の例として、プロピレンカーボネートがあるが、これを酸化分解すると炭酸ガスなどが発生する。一般に非水電解用溶媒は多原子分子であるので、それが酸化分解する際、正極活性物質表面に隣接した複数の吸着サイトを要する。その吸着サイト群の一部を異種金属元素で閉塞すると、非水溶媒分子が吸着できなくなり、酸化されにくくなる。したがって、上述の正極活性物質よりも酸化触媒活性の低い酸化物あるいは金属を、正極活性物質表面に添加することにより、溶媒分子の吸着サイトを閉塞し、溶媒の酸化分解反応を抑制できる。

【0009】溶媒を酸化分解する触媒活性が低い酸化物または金属の例として、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ などのIa~IVa族元素の酸化物、あるいは $\text{CuO}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ などのIb~Vb族元素の酸化物または金属がある。これら酸化物又は金属を含む硝酸塩、塩化物塩、酸などを含有する希薄な水溶液に、正極活性物質の原料の粉末を浸漬させると、活性物質表面に塩が吸着する。使用する異種元素化合物の例として、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ などがあり、 $10^{-5}$ ~ $10^{-1}$ モル濃度相当の化合物を含む水溶液または非水溶液を正極活性物質粉末に添加し、十分に混練して、異種元素化合物を正極活性物質粉末の表面に付着させる。この試料を大気中で熱処理を加えると、正極活性物質粉末の表面に高分散で金属酸化物が保持される。なおIb族の金属(Au)の酸( $\text{HAuCl}_4$ )を用いた場合、真空中または水素中で焼成すると、正極活性物質粉末の表面にIb族金属(Au)の粒子が固定される。焼成温度はできるだけ低温であることが望ましく、硝酸塩など低温で分解しやすい化合物を用いて焼成温度を400℃以下とすることが望ましい。高温で焼成すると、活性物質表面に付着した金属イオ

ンが活物質内部へ拡散し、活物質の表面改質の効果が得られないことがある。

【0010】このように正極活物質粒子表面上に存在する溶媒分子の吸着サイトの一部を異種元素によって閉塞することにより、溶媒分子の吸着を阻止し、電解液分解反応の抑制が可能になる。正極活物質粒子表面に固定させる異種元素の酸化物あるいは金属の被覆率は、正極活物質粒子の全表面積に対して0.1~30%程度が望ましく、被覆率が0.1%未満では電解液分解反応の抑制に効果がなく、30%を超えて高くなると正極活物質表面付近におけるアルカリ金属イオンの拡散が阻害され、正極の充放電容量の低下をもたらす。このようにして得られた複合酸化物を炭素粉末、バインダーと混合して正極を製造し、リチウム二次電池に使用できる。

【0011】正極活物質粉末の表面に固定した異種元素の酸化物または金属の添加量は、正極活物質粉末の比表面積に対して0.1~30%であり、この程度の量では正極活物質の充放電反応を実際上阻害することはない。本発明にかかる異種元素の酸化物あるいは金属を固定した正極活物質を用いれば、従来知られている負極に有効な電解液、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランの耐酸化性を大幅に改善することができる。本発明の手法はリチウム二次電池に限らず、非水電解液電池全般に適用可能であり、民生用、分散型電力貯蔵用、電気自動車用の電源の長寿命化に有効である。

#### 【0012】

【作用】本発明によって、正極活物質粒子の表面の一部に異種元素からなる酸化物または金属を固定することにより、電解液の酸化分解を抑制し、非水電解液電池の長寿命化と安全性の向上が図れるようになる。

#### 【0013】

##### 【実施例】

【実施例1】図1は本発明の技術を具体的に実施するために用いたAAサイズ（単三）の円筒型リチウム二次電池を示す図である。この円筒型リチウム二次電池は、正極1と負極2の各シート間にセパレーター3を挟んで渦巻状に捲回した電極群4と、この電極群4を収納する金属製電池容器6と、電池容器6に注入されて電極群4に入った非水電解液と、電池容器6に接合された負極リード線7と、正極1と容器蓋10上にある正極端子11とを接続する正極リード線9と、その他、電池容器6の内底に敷いた高分子絶縁シート5および電極群4上に配置され正極リード線9を通す孔を設けた絶縁板8とから構成されている。そして容器蓋10と電池容器6をかして容器全体を封止して、この電池を作成した。

【0014】正極1は、正極活物質を炭素粉末、バインダーと混合し、その合剤を集電体であるアルミニウム箔に圧着して、シート状に作成した。負極2は、負極活物質をバインダーと混合し、その合剤を集電体である銅箔

に圧着してシート状に作製した。正極活物質は、 $\text{LiCoO}_2$ 、及び以下で述べる $\text{Al}_2\text{O}_3$ を付着させた $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{CaO}$ を付着させた $\text{LiCoO}_2$ の3種類であり、負極活物質にはグラファイト粉末を用いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO}$ が、本発明の低活性金属酸化物の例である。非水電解液は、体積で等量のエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒に1モル濃度相当の $\text{LiPF}_6$ を溶解させたものである。電池作動電圧が2.5~4.2Vのときの定格放電容量は400mAhで、平均出力電圧は3.5Vであった。

【0015】本実施例で使用した3種類の正極活物質の粉末は以下の方法で合成した。第1の正極活物質の $\text{LiCoO}_2$ 粉末は、 $\text{CoCO}_3$ と $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の混合物を加熱分解することにより作製した。 $\text{CoCO}_3$ と $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の代わりに $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{LiOH}$ などを使用できる。第2の正極活物質である、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 付着の $\text{LiCoO}_2$ の粉末は、 $\text{LiCoO}_2$ 粉末10gに $5 \times 10^{-2}$ モル濃度相当に調製した $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液20mlを添加し一昼夜放置した後、大気中400℃で熱処理することによって合成した。第3の正極活物質である、 $\text{CaO}$ を付着させた $\text{LiCoO}_2$ は、第2の正極物質と同様にして、 $\text{LiCoO}_2$ 粉末10gに $5 \times 10^{-2}$ モル濃度相当に調製した $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液20mlを添加し、一昼夜放置した後、大気中400℃で熱処理することによって合成した。合成した各正極活物質粉末は、透過型電子顕微鏡による観察、または広域X線吸収による微細構造の測定、または電子線プローブマイクロアナリシスなどによって、 $\text{LiCoO}_2$ 酸化物粒子表面に存在するAlとCaの酸化物を確認できた。正極活物質粉末のAlとCaの含有量は、 $\text{LiCoO}_2$ に対するモル比換算で0.01%、表面被覆率換算で10%とした。

【0016】図1に示した電池の容器蓋10の上部に3mmφの細孔を開け、その細孔に3mmφのステンレス管を接続し、そのステンレス管に圧力センサーを取り付けた。この圧力センサーによって測定した圧力変化と図1に示した電池内部の空隙体積から、電解液の分解によって発生したガスの体積を見積もった。図2に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加した $\text{LiCoO}_2$ および $\text{CaO}$ を添加した $\text{LiCoO}_2$ それぞれを用いたリチウム二次電池の充放電試験時に発生したガス発生量の試験結果を示す。試験条件は、電池電圧が3~5V、200mAの定電流で電池の充電と放電を繰り返した。ガス発生量は各サイクル毎の放電直後に測定した。ガス発生量は、曲線(a)で示した無処理の $\text{LiCoO}_2$ を用いた電池において最も多く、曲線(b)で示したCa酸化物付着の $\text{LiCoO}_2$ と、曲線(c)で示したAl酸化物付着の $\text{LiCoO}_2$ を用いた電池においてガス発生量が大幅に低減された。

【0017】本実施例で使用した炭素負極の他に、板状リチウム金属の負極、あるいはリチウム合金粉末とバインダーの混合物を集電体に圧着した負極を使用した場合も、 $\text{CaO}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加によるガス発生量を低減することができた。また本発明を適用できる電解液は、本実施例で用いた電解液に限定されず、電解質に $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ など、溶媒にプロピレンカーボネート、テトラヒドロ

フラン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどを使用しても、本実施例と同様にガス発生量が低減された。

【0018】〔実施例2〕表1に、正極活物質 $\text{LiCoO}_2$ の粉末に添加した周期表の第四周期元素金属塩および酸の\*

金属塩	添加量(%)	1サイクル目 放電容量 (mAh)	100サイクル目 容量低下率(%)
無添加	0	400	0.10
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.1	394	0.04
$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$	0.1	380	0.08
$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	0.1	392	0.04
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.1	382	0.06
$\text{HAu}(\text{NO}_3)_4$	0.1	380	0.06
$\text{Na}_3\text{BO}_3$	0.1	392	0.03
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.1	400	0.03
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	0.1	382	0.07
$\text{KNO}_3$	0.1	380	0.08
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	0.1	391	0.05
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0.1	394	0.05

【0020】本実施例で検討した低活性酸化物は、K、Ca、Sc、Ti、Cu、Zn、B、Al、Si、Pの各酸化物であり、低活性金属はAuである。これらの低活性物質を、以下の手順に従って $\text{LiCoO}_2$ 表面に保持させた。まず、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ の水溶液、および $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{SiF}_4$ のアルコール溶液を調製する。 $\text{LiCoO}_2$ に添加した酸を含む溶液は $\text{HAuCl}_4$ の水溶液であり、各溶液の濃度は溶媒1リットル当たり $5 \times 10^{-2}$ モルとした。 $\text{LiCoO}_2$ 粉末10g当たり上記の溶液20mlを添加し一昼夜放置した。その後、Auを添加した試料は真空中で400℃で熱処理し、またAu以外の元素を添加した試料は大気中で400℃で熱処理した。このようにCa、Sc、Cu、B、Al、Ti、Siの酸化物、またはAuを添加した各 $\text{LiCoO}_2$ 正極活物質を用い、図1と同一仕様のAAサイズのリチウム電池を作製した。電池の作動電圧は2.5～4.2Vで、定電流の充放電により電池の容量を測定した。表1に示した添加量は $\text{LiCoO}_2$ 粉末中のCo元素のモル数に対する上記元素、すなわちK、Ca、Sc、Ti、Cu、Zn、B、Al、Si、P、Auのモル比を百分率表示した値である。また1サイクル目放電容量と容量低下率は、それぞれ電池電圧3.0～4.5Vの範囲で100mAの定電流で充電、放電した際の1サイクル目の放電容量、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を表している。

【0021】Ca、Ti、B、Al、P、Znの酸化物を添加した

\*種類と、図1と同一仕様の電池の放電容量低下率との関係を示した。

【0019】

【表1】

各 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質とする電池は、第1サイクルの放電容量が392～400mAhであり、放電容量低下率も0.03～0.04%であった。とりわけAl酸化物を $\text{LiCoO}_2$ に添加した場合は、初期放電容量も高く放電容量低下率も小さかった。電池の容量低下に対するAl酸化物添加による顕著な抑制効果は、図2の結果から判断して、電解液中の溶媒の分解が抑制されたことに起因する。Cu、Siの酸化物、Auを添加した各 $\text{LiCoO}_2$ を用いた場合は、第1サイクルの放電容量が380～382mAhであり、放電容量低下率は0.06～0.07%であった。K、Scの酸化物添加による容量低下の抑制効果はわずかであり、放電容量低下率は0.08%であった。

【0022】本実施例で検討したK、Ca、Sc、Ti、Cu、Zn、B、Al、Si、Pの各酸化物、およびAu金属のうち、数種類の酸化物あるいはAuを組み合わせ、 $\text{LiCoO}_2$ 粉末に付着させても、電解液の酸化分解による電池の容量低下を抑制することができた。

【0023】〔実施例3〕実施例2と同様に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を $\text{LiCoO}_2$ の粉末に添加して作製した正極活物質を用いて図1と同一仕様の電池を作製した。図3はAl添加量に対する初期放電容量と容量低下率を示した。初期放電容量と容量低下率は、それぞれ電池電圧3.0～4.5Vの範囲で100mAの定電流で充電、放電した際の1サイクル目の放電容量、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を表している。容量低下率はAl添加量20～

25%までAl添加量の増加とともに減少した。しかし、Al添加量が30%を越えると、初期放電容量は顕著に減少し、逆に容量低下率が増加した。本実施例からAl添加量を30%以下にすることにより、電池の定格放電容量を維持し、容量低下の抑制が可能になった。

【0024】〔実施例4〕 $V_2O_5$ 、 $LiV_3O_8$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ の4種類の酸化物に、AlとPの酸化物を添加した正極活物質を利用したリチウム二次電池の容量を、AlとPの酸化物を添加していない正極活物質を用いた電池と比較した。本実施例で作製したリチウム二次電池は、実施例1と同様に図1に示した単三サイズの円筒型電池である。各正極活物質は以下の手順に従って作製した。原料となる $LiV_3O_8$ は、 $LiOH$ と $V_2O_5$ の混合物の熱処理によって合成した。同様に $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ は、 $Ni(OH)_2$ または $MnO_2$ に、 $Li(OH)$ 、 $LiNO_3$ などのリチウム塩を混合し、熱処理によって得た。 $V_2O_5$ は市販品を使用した。 $V_2O_5$ 、 $LiV_3O_8$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ のそれぞれの酸化物を、 $Al(NO_3)_3$ または $H_3PO_4$ を溶解させた水溶液に一昼夜、浸漬した。これらの水溶液中に存在するAlとPのモル数は、浸漬する酸化物粉末中に含まれるV、Ni、Mnのモル数に対して10<sup>-1</sup>になるようにした。その後、加熱して酸化物粉末を乾燥させ、400℃で熱処理し、 $V_2O_5$ 、 $LiV_3O_8$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ にAlとPの酸化物を付着させた。原料酸化物に添加した低活性酸化物をX線光電子分光法とX線回折法によって調べたところ、Al酸化物は $Al_2O_3$ と $Al(OH)_3$ の混合物であり、P酸化物は $P_2O_5$ であることを確認した。AlとPの酸化物の被覆率を計算した結果、原料である $V_2O_5$ 、Li\*

\* $V_2O_5$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 粉末の比表面積に対して、5~10%であった。

【0025】得られた正極活物質粉末を、炭素粉末、バインダーと混合し、その混合物をアルミニウム箔に圧着し、各活物質ごとに8種類のシート状正極を作製した。負極活物質にはグラファイト粉末を使用し、それとバインダーの混合物を銅箔に圧着して、それぞれシート状の電極2を作製した。上で作製した電極1のそれぞれと負極2のシートの間に、セパレーター3を挟んで捲回し、8種類の電極群4を作製した。この捲回した電極群4を、底部に高分子絶縁シート5を敷いた金属性電池容器6に収納し、負極リード線7を電池容器6に溶接した。ついで等体積比のエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒に1モル濃度相当の $LiPF_6$ を溶解させた非水電解液を電池容器6の内部へ注入し、捲回した電極群4の上部に絶縁板8を載せ、絶縁板8中央の孔を通して正極リード線9を容器蓋10上部にある正極端子11に接続した。最後に電池蓋10と電池容器6をかして容器全体を封止し、円筒型電池を作製した。原料酸化物に $V_2O_5$ と $LiV_3O_8$ を使用した電池の作動電圧は、2.0~4.2Vであり、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ を使用した電池の作動電圧は2.5~4.2Vとした。各電池の容量は、定電流の充放電により測定した。

【0026】表2に、本実施例で作製した8種類の電池の1サイクル目の放電容量と容量低下率をまとめた。

【0027】

【表2】

原料酸化物	金属塩	1サイクル目 放電容量 (mAh)	100サイクル目 容量低下率 (%)
$V_2O_5$	なし	400	0.5
	$Al(NO_3)_3$	395	0.22
	$H_3PO_4$	387	0.1
$LiV_3O_8$	なし	400	0.1
	$Al(NO_3)_3$	391	0.05
	$H_3PO_4$	385	0.01
$LiNiO_2$	なし	400	0.13
	$Al(NO_3)_3$	395	0.08
	$H_3PO_4$	393	0.1
$LiMn_2O_4$	なし	400	0.11
	$Al(NO_3)_3$	393	0.03
	$H_3PO_4$	392	0.08

【0028】原料酸化物が $V_2O_5$ と $LiV_3O_8$ の場合、Al酸化物よりもP酸化物を添加したときに、無添加の電池と比較して、容量低下率が顕著に低減された。すなわち、P

酸化物添加 $V_2O_5$ を使用した電池の容量低下率は、無添加の値より0.4%減少し、P酸化物添加 $LiV_3O_8$ を使用した電池の容量低下率は、無添加の値より約1%減少した。

【0029】 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の場合、 $\text{Al}$ 酸化物を添加したときに電池容量低下が顕著に抑制された。 $\text{Al}$ 酸化物添加 $\text{LiNiO}_2$ を使用した電池の容量低下率は、無添加の値より0.05%減少し、 $\text{Al}$ 酸化物添加 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用した電池の容量低下率は、無添加の値より0.08%小さくなった。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、リチウム二次電池において、正極を構成するリチウム酸化物なる正極活物質の粒子表面に、一部、非水電解液に対してリチウム酸化物より低活性の異種元素酸化物である $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ の酸化物のい

ずれかを付着させることにより、非水電解液電池の容量低下を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である円筒型リチウム二次電池の構成図である。

【図2】一実施例の円筒型リチウム二次電池の充放電サイクル時に電池内部に発生したガス量の測定結果を示す図である。

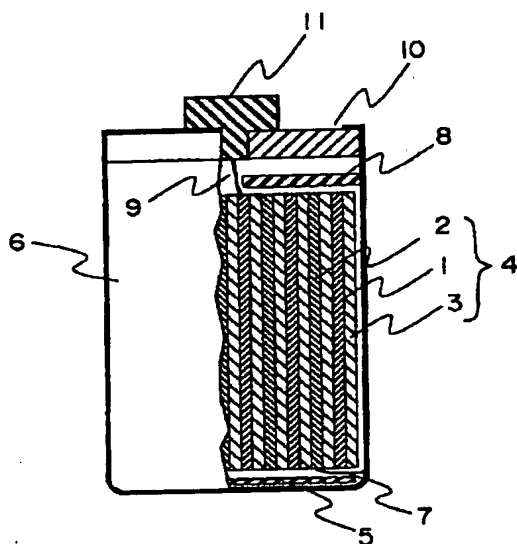
\*

\*【図3】本発明の円筒型リチウム二次電池の充放電サイクル時における $\text{LiCoO}_2$ に添加した $\text{Al}$ 酸化物添加量に対する初期放電容量、および1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比の測定結果を示す図である。

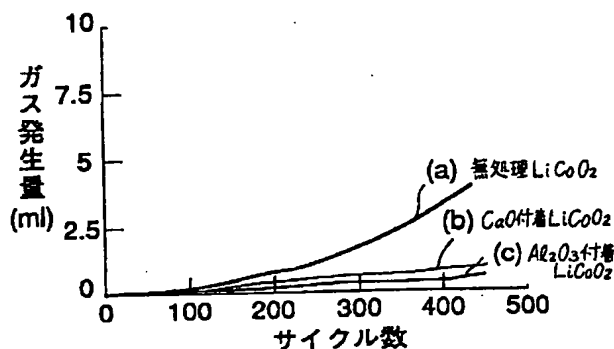
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 セパレーター
- 3 負極
- 4 電極群
- 5 絶縁シート
- 6 電池容器
- 7 負極リード線
- 8 絶縁板
- 9 正極リード線
- 10 容器蓋
- 11 正極端子

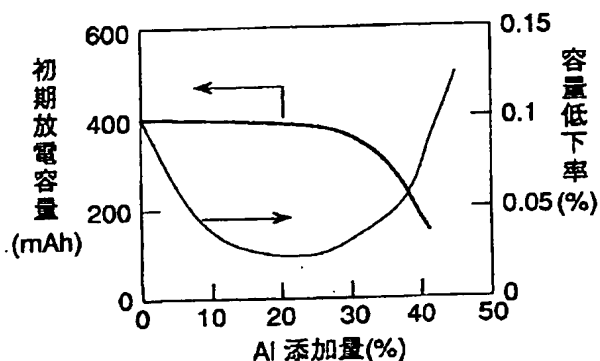
【図1】



【図2】



【図3】





## フロントページの続き

(72)発明者 吉川 正則  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内  
(72)発明者 水本 守  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内  
(72)発明者 堀場 達雄  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

(56)参考文献 特開 平5-47383 (J P, A)  
特開 平3-119656 (J P, A)  
特開 平7-307150 (J P, A)  
特開 平4-329267 (J P, A)  
特開 平4-328258 (J P, A)  
特開 平1-304660 (J P, A)  
特開 平6-150928 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>6</sup>, D B名)

H01M 10/40  
H01M 4/02 - 4/04  
H01M 4/58